

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81661 A1

(51) 国際特許分類⁷: C30B 29/06, 15/00, H01L 29/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03317

(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 18 日 (18.04.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-124597 2000 年 4 月 25 日 (25.04.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半
導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2
号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 布施川泉
(FUSEGAWA, Izumi) [JP/JP]. 前田茂丸 (MAEDA,

Shigemaru) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県西白河郡西
郷村大字小田倉字大平 150 番地 信越半導体株式会
社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 渡辺弘美
(WATANABE, Hiromi) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県西
白河郡西郷村大字小田倉字大平 150 番地 信越半導体
株式会社 白河工場内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 好宮幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒111-0041
東京都台東区元浅草2丁目6番4号 上野三生ビル4F
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILICON SINGLE-CRYSTAL WAFER, METHOD FOR PRODUCING SILICON SINGLE CRYSTAL, AND
METHOD FOR FABRICATING SILICON SINGLE-CRYSTAL WAFER

(54) 発明の名称: シリコン単結晶ウエーハ及びシリコン単結晶の製造方法並びにシリコン単結晶ウエーハの製造方法

(57) Abstract: A CZ silicon single-crystal wafer having an Fe concentration of 1×10^{10} atoms/cm³ or less, a silicon single-crystal wafer produced from a silicon single crystal grown by the CZ method by using a flow straitening tube and having an Fe concentration of 1×10^{10} atoms/cm³ or less, and a CZ method for producing a silicon single crystal by growing a silicon single crystal disposed in a flow straitening tube on which a film having an Fe concentration of 0.05 ppm or less is formed are disclosed. A substrate for producing a semiconductor integrated circuit device the characteristics of which do not deteriorate from even the outermost part of a wafer with high yield.

[続葉有]

WO 01/81661 A1



(57) 要約:

本発明は、CZシリコン単結晶ウエーハであって、Fe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるシリコン単結晶ウエーハ、及びCZ法において整流筒を用いて育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハのFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるシリコン単結晶ウエーハ、並びにCZ法においてシリコン単結晶の周囲を整流筒で囲繞しつつシリコン単結晶を育成するシリコン単結晶の製造方法において、表面にFe濃度0.05ppma以下の皮膜が形成された整流筒を用いてシリコン単結晶を育成するシリコン単結晶の製造方法である。これによりウエーハの最外周であっても特性劣化がなく高歩留まりが得られるような半導体集積回路素子の製造用基板が供給される。

明 細 書

シリコン単結晶ウエーハ及びシリコン単結晶の製造方法
並びにシリコン単結晶ウエーハの製造方法

5

技術分野

本発明は、半導体素子の製造に用いられるCZ法（チョクラルスキー法）により製造された高品質シリコン単結晶ウエーハとその製造方法に関するものである。より詳しくはCZ法により育成された単結晶より製造されたシリコンウエーハであって、ウエーハの最外周領域まで重金属不純物濃度、特にFe（鉄）濃度が低減された電気的特性の均一性が極めて高い高品質であるシリコンウエーハ及びその製造方法に関するものである。

背景技術

近年、半導体集積回路素子の高集積化とそれに伴う微細化の進展は目覚ましく、素子製造の歩留まり向上のためにウエーハ口径の大型化と高品質シリコンウエーハへの強い要求がある。この要求の中で品質に関するものは、ウエーハの形状に関連した項目とシリコン単結晶の結晶品質に関連した項目に分けることができる。表面の平坦度や反りなどのウエーハ形状に関連した項目は、写真製版工程での配線パターン形成及びエッチングや成膜工程でのステージへの吸着などデバイス製造プロセスとの関わりが強い。

一方、基板酸素濃度や重金属不純物などの結晶品質に関連した項目は、半導体集積回路素子の特性に影響を与える（ウルトラクリーンテクノロジー、Vol. 5 NO 5 / 6 “シリコンウエーハの重金属汚染と酸化膜欠陥”）。特にFeなどの重金属汚染により、MOSのゲート酸化膜耐圧の劣化などが報告されており重大な問題である。また、近年の高集積化された半導体集積回路素子のチップサイズはビット数が増大するためその1つのチップに必要とされる面積が大きくなってしまい、同一結晶口径のシリコンウエーハから得られる素子数が減少してしまう（応用物理、Vol. 65 No. 11、1996、“ギガビット時代のDR

AM技術“）。

これに対して収率向上のために直径300mmにもなるシリコン単結晶や、他の方法として同一ウエーハ口径ではあるが、ウエーハの最外周領域からも半導体集積回路素子を製造する改善案が提案されている。大口径ウエーハを用いた場合
5 においては特にウエーハ外周の面積がより広くなるのでウエーハの外周領域の収率向上効果は高いものとなる。一方、このような大口径ウエーハでは、従来では問題とならなかったウエーハの最外周領域まで均一性の高いシリコンウエーハが必要とされる。

このような半導体集積回路素子の製造に用いられるシリコン単結晶の製造には、
10 石英ルツボ内の融液から単結晶を成長させつつ引き上げるCZ法が広く行われている。良く知られているようにCZ法は、不活性ガス雰囲気下で石英ルツボ内のシリコン融液に種結晶を浸し、該石英ルツボ及び種結晶を回転させながらゆっくり引き上げることにより所定のシリコン単結晶を製造するものである。

このようなCZ法においては、石英ルツボを用いるのでシリコン融液と石英が
15 反応してシリコン融液中に酸素原子が溶出し、その一部は育成中のシリコン単結晶に取りこまれ、機械的強度の向上効果を与えたり、半導体集積回路素子の製造時に混入した重金属不純物のゲッタリング源となる。一方、大部分の酸素原子はシリコンの酸化物として融液表面より蒸発し、その一部が引上炉内の構成部材に付着する。かかる付着物がシリコン融液表面に落下した場合には育成中のシリ
20 ン単結晶に付着し有転位化トラブルを起こし、単結晶製品の歩留まりを著しく低下させる。

このために近年の大型化したシリコン単結晶の育成には、例えば特開平3-97688号や特開平6-219886号などに記載されているように、引上炉に導入される不活性ガスを整流させ、かかる酸化物を効率的にシリコン融液より排
25 出するための整流筒を使用することが多く行われている。

ここで、本発明でいう整流筒とは、CZ法においてシリコン融液面上で育成するシリコン単結晶を囲繞するように配置され、CZ装置のチャンバー上部から導入される不活性ガスの流れを整える働き等をするものをいう。したがって、ここで言う整流筒は、上記のような機能を有する育成結晶に近接して配置される部材

の総称として用いるものであって、特にその文言、名称に拘泥するものではない。遮熱板、断熱板等であって、結晶に近接して配置されているものも含む。特に成長させるシリコン単結晶の直径が大きくなると、結晶を引き上げる速度を低速化しなくてはならず、シリコン融液も多量となり、石英ルツボの大型化による酸素供給量の増加で炉内酸化物が増えるため、シリコン単結晶の有転位化トラブルを生じ易くなる。そのため高い歩留りで直径200mm以上の大直径のシリコン単結晶を製造するためには、CZ装置に整流筒を配置することが必要となっている。

一方、シリコンウエーハの品質評価の一つとして少数キャリアのライフタイム(L i f e t i m e)がある。このキャリアライフタイムは、エネルギーの高いパルス光をシリコン表面に入射することにより発生した電子正孔対が、再結合することで元の熱平衡状態に戻るまでの時間を示したものであり、ウエーハ内に重金属や、結晶欠陥などが存在すると少数キャリアの再結合中心となるのでライフタイムが著しく低下してしまう。従ってシリコン単結晶に重金属汚染があった場合には、少数キャリアのライフタイムに大きな影響を与え、ひいてはウエーハ上に構成した半導体集積回路素子の特性に問題が生じる可能性がある。

ところが、このキャリアライフタイムの低下は、大型シリコン単結晶から作製された大直径のシリコンウエーハの外周部において特に顕著であった。このようなキャリアライフタイムの低下が見られたシリコンウエーハについて調査を行ったところ、これらのシリコン単結晶ウエーハの周辺部にはFe汚染が検出され、何らかの原因でシリコン単結晶にFe汚染が生じていることが疑われた。このようなライフタイムの低下が発生すると、ウエーハ面内の均一性が劣化するので歩留まりが低下するという問題があった。

発明の開示

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、ウエーハの最外周であっても特性劣化がなく高歩留まりが得られるような半導体集積回路素子の製造用基板を供給することにある。更に大口径結晶を製造する場合においてもウエーハ周辺の重金属汚染を極限まで低減でき、かつ適度の純度を有する整流筒を使用することにより工業的に効率の良いシリコン単結晶の製造方法を提供することにある。

上記課題を解決するための本発明は、CZ法により育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハのFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

- 5 このように、CZ法により育成されたシリコン単結晶ウエーハであっても、Fe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるシリコン単結晶ウエーハは、前述したようなキャリアライフタイムの低下等の問題が生じ難いシリコン単結晶ウエーハとすることができる。さらに、CZウエーハであればウエーハの大直径化も容易であり、その外周部から得られる半導体素子の収率も向上し、半導体製造全体
- 10 の収率を向上させることができる。

また、本発明は、CZ法により育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハの全面におけるキャリアライフタイムの変動幅を(最大値-最小値)/最大値で表わした時に、該変動幅が50%以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

- 15 このように、ウエーハの全面においてキャリアライフタイムのバラツキが少ないシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ表層部に製造された半導体デバイスの電気的特性のバラツキが少ないものとすることができる。特に、このようなウエーハであればウエーハ周辺部のキャリアライフタイムのバラツキが少ないものとする
- 20 ことができるため、大直径ウエーハにデバイスを形成した場合に特に有利となる。

また、本発明は、CZ法により育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハの周辺10%のFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

- 25 このように、シリコン単結晶ウエーハの周辺10%の部分のFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるシリコン単結晶ウエーハは、大直径のウエーハであっても、周辺部のキャリアライフタイムの低下が生じ難く、デバイス作製の収率を向上し得るものとなる。

なお、ここでウエーハの周辺10%とは、ウエーハの最外周からウエーハの直

径10%以内の外縁部を意味する。例えば、直径200mm、8インチのウエーハであれば、ウエーハの最外周から20mmの範囲にある外縁部を意味する。

この場合、本発明では直径200mm以上であるものとすることができる。

このように、シリコン単結晶ウエーハの直径が200mm以上であれば、ウエーハ外周領域の面積がより広くなるので、ウエーハの外周領域の収率向上効果は高いものとなる。特に大直径のシリコンウエーハは外周部でのFe汚染が頻発するので、本発明のシリコン単結晶ウエーハのように、Fe濃度が小さく、Fe濃度のバラツキ及びキャリアライフタイムのバラツキが少ないものであれば、半導体デバイス作製の収率を大幅に向上させることができる。

また、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、CZ法において整流筒を用いて育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

このように、本発明は、CZ法において整流筒を用いて育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであっても、ウエーハ中のFe濃度を $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とすることができる。そのため、大直径のシリコン単結晶であっても、整流筒を用いて有転位化等を防止して高歩留りで容易に製造することができるとともに、Fe汚染がないものとすることができる。

また本発明は、CZ法においてシリコン単結晶の周囲を整流筒で囲繞しつつシリコン単結晶を育成するシリコン単結晶の製造方法において、表面にFe濃度が0.05ppm以下の皮膜が形成された整流筒を用いてシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法である。

このように整流筒を用いるシリコン単結晶の製造方法において、表面にFe濃度0.05ppm以下の皮膜が形成された整流筒を用いてシリコン単結晶を育成するようにすれば、整流筒から育成する単結晶にFe汚染が生じることを確実に防止し、特に大直径シリコン単結晶製造の品質と歩留りを向上させることができる。

なお、整流筒に施す皮膜は、育成結晶と対じする整流筒内表面のみに皮膜を施してもその効果を十分に発揮するものであり、あるいは整流筒全体に皮膜を施しても良い。これらの選択は、整流筒への皮膜の方法やコスト、あるいは炉内構造

物の設計上の理由等により種々選択されるべきものである。

この場合、前記皮膜は熱分解炭素または炭化珪素から成ることが好ましい。

このように皮膜を熱分解炭素または炭化珪素から成るようにすれば、容易に整流筒表面のFe濃度を低く保って、高純度を維持することができるからである。

5 この場合、前記皮膜の厚さは30 μ m以上であることが好ましい。

このように皮膜の厚さが30 μ m以上であれば、十分に整流筒表面からのFe等の重金属の揮散を防止することができ、また高温下長時間の使用にも十分に耐えるものとなる。

10 そして、本発明のシリコン単結晶からシリコン単結晶ウエーハを製造するようにすれば、大直径であってもウエーハ全面でキャリアライフタイムのバラツキの少ないシリコン単結晶ウエーハを容易に製造することができる。

15 また、本発明は、CZ法において育成するシリコン単結晶を囲繞するように配置され、CZ装置のチャンバー上部から導入される不活性ガスの流れを整える整流筒であって、表面にFe濃度が0.05 ppm以下の皮膜が形成されていることを特徴とする整流筒である。

このような整流筒は、整流筒から育成する単結晶にFe汚染が生じることを確実に防止し、特に大直径シリコン単結晶製造の品質と歩留りを向上させることができる。

この場合、前記皮膜は熱分解炭素または炭化珪素から成ることが好ましい。

20 このように皮膜を熱分解炭素または炭化珪素から成るようにすれば、容易に整流筒表面のFe濃度を低く保って、高純度を維持することができるからである。

この場合、前記皮膜の厚さは30 μ m以上であることが好ましい。

25 このように皮膜の厚さが30 μ m以上であれば、十分に整流筒表面からのFe等の重金属の揮散を防止することができ、また高温下長時間の使用にも十分に耐えるものとなる。

そして、本発明の整流筒を具備するシリコン単結晶製造装置は、整流筒から育成する単結晶にFe汚染が生じることを確実に防止できるため、特に高品質の大直径シリコン単結晶を高生産性で製造することができるものとなる。

以上で明らかなように本発明によれば、シリコン単結晶育成時に用いる整流筒

に高純度の皮膜を形成することにより、単結晶育成中に整流筒より発生した重金属を含む蒸気が発生しないので、該シリコン単結晶表面に重金属不純物が付着せず、従って結晶成長中の高温の状態においても重金属不純物が結晶内部に拡散しないので特に周辺部の重金属汚染が極限まで低減される。そして、半導体素子の製造時に本発明によるシリコン単結晶より製造されたシリコンウエーハを用いることにより、ウエーハの最外周領域まで高純度に保たれるので半導体集積回路素子の製造歩留まりが向上する。

図面の簡単な説明

10 図1の(A)～(H)は、Fe濃度の異なる熱分解炭素を皮膜した整流筒を用いてシリコン単結晶を育成し、その単結晶をウエーハに加工して、SPV法により面内のFe濃度を測定したときのFe濃度面内分布を示した図である。

図2は、炭化珪素皮膜による整流筒を用いてシリコン単結晶を育成し、その単結晶をウエーハに加工して、SPV法により面内のFe濃度を測定したときのFe濃度面内分布を示した図である。

図3は、皮膜が形成されていない整流筒を用いてシリコン単結晶を育成し、その単結晶をウエーハに加工して、SPV法により面内のFe濃度を測定したときのFe濃度面内分布を示した図である。

図4は、整流筒を装備した結晶引上げ装置の概要を示した図である。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明者らは、ウエーハの面内でライフタイムにバラツキがあり、特に周辺部でのライフタイムがウエーハ中心付近に比べて低い値を示し一定の規則性が見られることから、その原因について実験検討を重ねた結果、ライフタイム低下の原因はウエーハ中に存在する不純物、なかでもFe汚染に起因していることがわかった。そして、本発明者らはシリコンウエーハ表面に現れるFe汚染のパターンが周辺から20～30mm程度の外縁領域に観察されることから、ウエーハ周辺部のFe汚染の原因は、シリコンメルト中に混入した重金属不純物が偏析により

シリコン単結晶中に取り込まれたものではなく、育成するシリコン単結晶の外側に配置された整流筒などから発生したFeを含む重金属蒸気が成長中の結晶表面に付着し、結晶育成中の高温から室温まで冷却される過程において結晶内部に拡散して汚染されたものであると仮定した。

- 5 なぜなら、実際にシリコンメルトに混入した不純物が偏析により結晶中に混入した場合には、融液温度の不均一性が原因で固化速度の違いにより形成される成長縞に起因したミクロな不純物濃度ムラや、ファセット成長などにより局所的に不純物濃度が高い領域が観察されるが、ウエーハ全体で見た場合にはほぼ均一に混入されることが確認されている（シリコン、pp120-139,1994、“結晶成長とウエーハ加工”，培風館）。したがって、シリコンメルトからの不純物汚染が原因と
10 考えた場合には、前記ウエーハ周辺部のみに現れるFe汚染域や、周辺部の少数キャリアのライフタイム低下を説明することができないからである。

そこで、本発明者らはこの仮定を確認すべく、以下の実験を行った。

15 （実験1）

- 図3は従来のシリコン単結晶育成方法にて育成した結晶より製造したシリコンウエーハのウエーハ面内Fe汚染の測定例について示したFe濃度面内マップである。結晶は図4に示したシリコン単結晶製造装置11により育成したものであり、この装置11は黒鉛材から成る整流筒4を具備している。この装置11を用
20 いて、120kgのポリシリコンを直径5.6cmの石英ルツボ5にチャージし多結晶を溶解した後に、(001)面を有する種結晶をシリコンメルト2に浸し、絞り工程を経て直径200mmの比抵抗を $10\Omega\cdot\text{cm}$ に調整したボロンドープのシリコン単結晶3を育成した。育成したシリコン単結晶を円筒研磨、スライス、ラッピング、ポリッシングなど、通常のシリコンウエーハを工業的に製造するた
25 めに必要な諸過程を経て、シリコン単結晶ウエーハを製造した。

ウエーハのFe濃度測定についてはSPV法（Surface Photovoltage Method）により行った。すなわち、ボロンドープのシリコン単結晶中に固溶したFeは、室温ではドーパントであるボロンと結合してFe-B（鉄-ボロンペア）の形で安定化している。Fe-Bの結合エネルギーは0.68eV程度であり、200℃

程度でほとんどが解離し Fe_i (格子間に存在する鉄原子) となる。 Fe_i は深い準位を形成するので、少数キャリアの再結合中心として働き、少数キャリアの拡散長を低下させる。すなわち、 $200^{\circ}C$ 程度の熱処理前に少数キャリアの拡散長の長かったものが、熱処理後には Fe_i が再結合中心として働くためにに少数キャリアの拡散長が短くなる。そこで SPV 法では、その差を測定することにより Fe 濃度が測定できる。また、この SPV 法による Fe 濃度の測定結果は、原理的にキャリアの拡散長に比例したキャリアライフタイムのパラッキも推定することができる (ULSI 製造のための分析ハンドブック、p 386 ~ 391、1994 年、“SPV 法”)。

この SPV 法による測定結果の一例としては、図 3 に示すように、ウエーハの周辺から $20 \sim 30\text{ mm}$ の領域では Fe 汚染が顕著に測定され、問題を生ずる場合があった。なお、最もウエーハの外周で Fe 濃度が低いのは SPV 法による測定上の領域の問題である。この図 3 は全体的には周辺ほど Fe 濃度が高い結果を示しており、汚染はシリコンメルトからの混入ではなく、単結晶育成時に結晶表面から中心部に向かう Fe の拡散による混入であると考えられる。

また、 Fe のシリコン中の拡散係数の温度依存性を考慮した場合に、本結晶の結晶成長速度 (約 1 mm/min) より算出した熱履歴にて Fe の表面から結晶中心部への拡散距離を計算すると約 24 mm である。これに対して、実験結果では Fe の拡散距離は 20.5 mm であり、計算値とほぼ一致する結果が得られた。

すなわち、ウエーハ周囲で生じる Fe 汚染はシリコンメルト中に混入した Fe 不純物の影響ではなく、結晶育成中に結晶表面に付着した Fe 不純物の拡散であるとの考察を支持するものである。

このような Fe 不純物の拡散による汚染を防止するためには、シリコン単結晶製造時における、特に $800^{\circ}C$ 以上の高温域において何らかの対策が必要となる。

本発明者らは上記の問題を解決すべく、シリコン単結晶製造時に育成するシリコン単結晶の周囲に配置した整流筒を高純度の皮膜で被うことを発想した。すなわち、単結晶成長中の高温の状態においてもかかる整流筒では Fe を含む重金属不純物蒸気が発生せず、従ってウエーハの最外周まで、汚染がなく均一性の高いシリコン単結晶の育成が可能であると考えられた。

そこで、本発明者らは整流筒表面に皮膜を設けることによる効果と、皮膜の純度の関係について、以下の実験を行った。

(実験 2)

5 表面に純度の異なる熱分解炭素皮膜を形成した本体が黒鉛材から成る整流筒を
装備した結晶引上装置にて、各々シリコン単結晶を育成し、育成したシリコン単
結晶より製造したウエーハの Fe 汚染の状態を SPV 法により測定した。整流筒
に形成する熱分解炭素皮膜の層厚は $40\ \mu\text{m}$ であり、皮膜の Fe 濃度は、0.0
10 ppm の 8 種類のものを使用した。このような被覆した整流筒を用いること以外
は実験 1 と同様な方法で行い、SPV 法による Fe 汚染の確認評価においても実
験 1 と同様な手法で行った。

なお、皮膜の Fe 濃度は、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法を用いて測定した。

15 結果を図 1 に示す。図 1 (A) ~ (C) から Fe 濃度が 0.05 ppm 以下の
整流筒を用いて作製されたウエーハについては、ウエーハ周辺の Fe 汚染は観察
されず、実験 1 と同様に整流筒を用いたにもかかわらず、ウエーハの外周まで Fe
e 汚染が検出されず、高品質なシリコン単結晶ウエーハが得られた。一方、図 1
(D) ~ (H) より、Fe 濃度が 0.05 ppm より大きい整流筒を用いて作製
20 されたウエーハについては、皮膜を設けたにもかかわらず、ウエーハ周辺に Fe
汚染が散見された。

すなわち、整流筒に Fe 濃度が 0.05 ppm 以下である高純度の熱分解炭素
の皮膜を形成することにより、シリコン単結晶の製造中に高温となる整流筒から
Fe を含む蒸気が発生しないか、その発生量が軽微であるために育成中のシリコ
ン単結晶の表面に Fe 汚染がなく、Fe の結晶中への拡散がなかったため、周辺
25 部に Fe 汚染のないシリコン単結晶ウエーハを得ることができると考えられる。
このように、本発明の製造方法により半導体集積回路素子の製造に悪影響を及ぼ
すシリコンウエーハの Fe 汚染を低減できることが確認できた。

以下、本発明を、さらに詳細に説明するが本発明はこれに限定されるものでは

ない。

本発明で用いられる整流筒の形状は特に特定されるものではない。例えば、従来型の特開平6-219886号に記載されているようなものの他、成長結晶に近接し、これを囲うように配置されるものであれば、どのような形態のものであ

5 っても本発明の適用が可能である。

しかし、一般的な整流筒としては黒鉛部材等の炭素材が用いられ、結晶から10mm~200mmの範囲の距離、さらには10~100mmの距離で結晶に近接するように配置される。また、整流筒の材料としては、タングステン、モリブデン等の高融点金属を用いることもできる。さらに、適当な冷媒を用いる場合には、ステンレスや銅を整流筒の材料として用いることもできる。

10

なお、整流筒の高純度の被覆材質としては、上記のような熱分解炭素皮膜であっても、あるいは炭化珪素皮膜であっても同等の効果が得られる。また皮膜の厚さは30 μ m以上が望ましい。これは、皮膜の厚みが10 μ m以下の場合にはシリコン単結晶引き上げを数回行うことにより、皮膜の劣化が起こり、重金属汚染

15 を完全には防止できなくなるおそれがあるからである。

しかし、その一方で皮膜の厚みを厚くし過ぎるのも、整流筒の製造コストや生産性に配慮すれば好ましいものではなく、また、膜厚が厚くなるとクラックが入りやすくなることもあり、実用的にも膜厚は厚くとも200 μ m程度までとし、この範囲で条件に応じて整流筒皮膜の膜厚を選択するのが好ましい。

20

なお、整流筒の材質としては炭素材を用いることが知られているが、材質そのものの高純度化においても本発明と同等の効果が得られると考えられる。しかし、炭素材の高純度化は成形体を高温でハロゲンガス雰囲気さらすことにより行なわれるため、非常に長時間の処理が必要になり、本発明と同様の効果が得られるようなものは極めて高価になってしまうため、前記高純度の皮膜を設けることが

25 好ましい。

熱分解炭素から成る皮膜を整流筒に形成する場合は、例えば、従来型の十分な耐熱性を有する基材に対して、 C_3H_8 と H_2 との混合ガス等の原料ガスを用いてCVD(Chemical Vapour Deposition)法等により、熱分解炭素皮膜を形成する。この場合における皮膜の純度は前述したようにFe

濃度が 0.05 ppm 以下になるようにする。このような純度を達成するには、原料ガスの純度を上げることによって達成できるので、上記炭素の基材そのものの純度を上げるより容易である。本発明の方法によれば、この純度の設定は整流筒を作製する際にのみ注意を払えば良いので、従来の整流筒を用いる方法に比べてそれ程に費用がかさむ訳ではない。

前述のように、整流筒に形成する皮膜は、炭化珪素としても良い。炭化珪素は機械的強度、耐熱性および耐食性に優れているという利点がある。

以下、本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1)

熱分解炭素皮膜を形成した整流筒を装備した結晶引上装置にて育成したシリコン単結晶よりシリコンウエーハを製造した。結晶引上装置は本発明の引上げ方法で用いられる整流筒が配設されている以外は、図 4 に示される既存の結晶引上装置により行った。

ここで、本実施例 1 においては整流筒 4 として、黒鉛材から成る本体に CVD 法により熱分解炭素皮膜を形成したものを用了。整流筒 4 のサイズは結晶と整流筒の隙間が 25 mm となるように、内径 250 mm の整流筒を用了。整流筒に被覆する熱分解炭素皮膜の層厚は 40 μ m とし、皮膜を形成する際に Fe 濃度が 0.05 ppm 以下となるようにした。整流筒に形成された皮膜の純度を前述の ICP 発光分析法により計測したところ、以下の表 1 に示すようになった。これより、本実施例 1 の整流筒表面に形成された熱分解炭素皮膜の Fe 濃度が 0.05 ppm 以下であることが判る。

(表 1)

	皮膜の組成	不純物濃度 (ppm)					
		B	Fe	Al	Ni	Cr	Na
実施例 1	熱分解炭素	0.03	0.03	0.03	0.14	0.74	0.05
実施例 2	炭化珪素	0.12	0.01	0.01	0.02	0.07	0.04
比較例	熱分解炭素	0.09	0.10	0.09	0.44	1.98	0.16

上記の単結晶引上装置を用いて、120kgのポリシリコンを直径56cmの石英ルツボにチャージし多結晶を溶解した後に、(001)面を有する種結晶をシリコンメルトに浸し、絞り工程を経て直径200mmの比抵抗を $10\Omega\cdot\text{cm}$ に調整したボロンドープのシリコン単結晶を育成した。育成したシリコン単結晶を円筒研磨、スライス、ラッピング、ポリッシングなど、通常のシリコンウエーハを工業的に製造するために必要な諸過程を経て、シリコン単結晶ウエーハを製造した。

製造されたシリコン単結晶ウエーハのFe汚染の評価を前述のSPV法により行った。結果を図1(B)に示す。図1(B)からウエーハ周辺のFe汚染は観察されず、ウエーハの中心から外縁までのFe濃度は $1\times 10^{10}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以下となっていることが判った。また、このSPV法によるFe濃度はキャリアライフタイムに比例する少数キャリアの拡散長から算出されたものであり、図1(B)より、十分にキャリアライフタイムの(最大値-最小値)/最大値が50%以下になっていることが判った。したがって、本発明の方法を用いることにより、大直径のFe汚染のない高品質なシリコン単結晶ウエーハを整流筒を用いて高歩留りで得ることができる。

(実施例2)

炭化珪素皮膜を形成した整流筒を装備した結晶引上装置にて育成したシリコン単結晶よりシリコンウエーハを製造した。結晶引上装置は本発明の引上げ方法で用いられる整流筒が配設されている以外は、図4に示される既存の結晶引上装置により行った。

ここで、本実施例2においては本体が黒鉛材から成る整流筒4に、スパッタ蒸着法により炭化珪素皮膜を形成した。整流筒4のサイズは結晶と整流筒の隙間が25mmとなるように、内径250mmの整流筒を用いた。整流筒に被覆する炭化珪素皮膜の層厚は $70\mu\text{m}$ とし、皮膜を形成する際にFe濃度が 0.05ppm 以下となるようにした。実施例1と同様にICP発光分析法により整流筒4に形成された皮膜の純度を計測した結果を表1に併記した。これより、本実施例1

の整流筒表面に形成された炭化珪素皮膜のFe濃度が0.05ppm以下であることが判る。

製造されたシリコン単結晶ウエーハのFe汚染の評価を実施例1と同じくSPV法により行った。結果を図2に示す。図2から実施例1と同様にウエーハ周辺のFe汚染は観察されず、ウエーハの外周までFe汚染がない、高品質なシリコン単結晶ウエーハが得られたことが判る。

また、このときのウエーハのキャリアライフタイムを求め、(最大値-最小値)/最大値を算出したところ50%以下であった。

すなわち、整流筒に用いる高純度皮膜としては、熱分解炭素から成るものであっても、炭化珪素から成るものであってもほぼ同等な結果が得られることが判る。

(比較例)

実施例1と同様に、熱分解炭素皮膜を形成した整流筒を装備した結晶引上装置にて育成したシリコン単結晶よりシリコンウエーハを製造した。本比較例においては、本体が黒鉛材から成る整流筒4に形成する熱分解炭素皮膜の純度について
15 15の基準を実施例1のものより緩和した条件として、熱分解炭素皮膜を形成した。整流筒4のサイズは結晶と整流筒の隙間が25mmとなるように、内径250mmの整流筒を用いた。整流筒に形成された皮膜の純度を計測した結果を表1に併記した。この計測結果により、皮膜のFe濃度が0.10ppmであることが判
20 20る。それ以外は、実施例1と同様にシリコン単結晶を育成してシリコン単結晶ウエーハを製造した。

製造されたシリコン単結晶ウエーハのFe汚染の評価を実施例1と同じくSPV法により行った。結果を図1(D)に示す。図1(D)から整流筒に皮膜を形成すると、Fe汚染は軽減できるものの、皮膜の純度が不十分である場合には、
25 25Fe汚染が生じてしまうことが判る。

また、本比較例にてもウエーハのキャリアライフタイムを求め(最大値-最小値)/最大値を算出したが、この時の値は50%を超える値となった。これはFe汚染によりウエーハ外縁部付近でのキャリアライフタイムが低下したことから、ウエーハ面内でのライフタイムにバラツキが出たことにより50%を上回ったも

のと思われる。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

また、上記実施形態においては、直径 8 インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径 8 ～ 16 インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用でき、より有効に作用し得る。

また、本発明は、シリコン融液に水平磁場、縦磁場、カスプ磁場等を印加するいわゆる MCZ 法にも適用できることはいうまでもない。

請 求 の 範 囲

1. CZ法により育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハのFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

2. CZ法により育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハの全面におけるキャリアライフタイムの変動幅を(最大値-最小値)/最大値で表わした時に、該変動幅が50%以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

3. CZ法により育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハの周辺10%のFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

4. 直径200mm以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハ。

5. 前記シリコン単結晶ウエーハは、CZ法において整流筒を用いて育成されたシリコン単結晶より製造されたシリコン単結晶ウエーハであることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハ。

6. CZ法においてシリコン単結晶の周囲を整流筒で囲繞しつつシリコン単結晶を育成するシリコン単結晶の製造方法において、表面にFe濃度が0.05ppm以下の皮膜が形成された整流筒を用いてシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

7. 前記皮膜は熱分解炭素または炭化珪素から成ることを特徴とする請求項6に記載のシリコン単結晶の製造方法。

8. 前記皮膜の厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載のシリコン単結晶の製造方法。

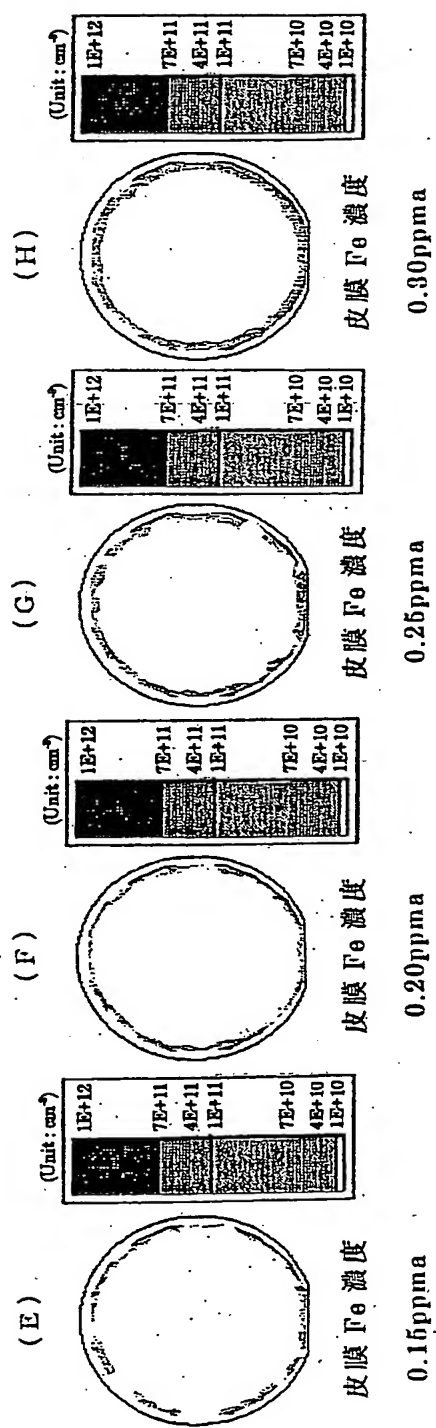
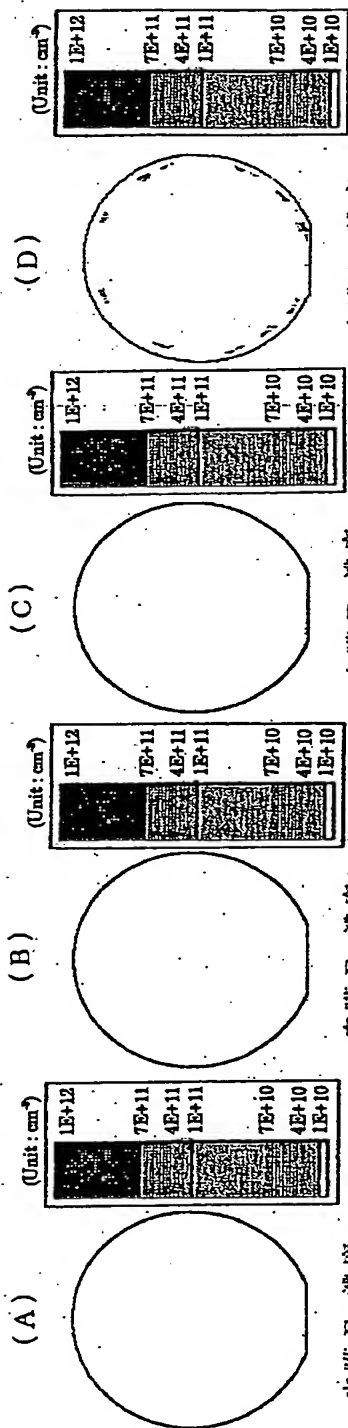
5 9. 請求項6ないし請求項8のいずれか1項に記載の製造方法により製造されたシリコン単結晶からシリコン単結晶ウエーハを製造することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

10 10. CZ法において育成するシリコン単結晶を囲繞するように配置され、CZ装置のチャンバー上部から導入される不活性ガスの流れを整える整流筒であって、表面にFe濃度が 0.05 ppm 以下の皮膜が形成されていることを特徴とする整流筒。

15 11. 前記皮膜は熱分解炭素または炭化珪素から成ることを特徴とする請求項10に記載の整流筒。

12. 前記皮膜の厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項10または請求項11に記載の整流筒。

20 13. 請求項10ないし請求項12のいずれか1項に記載の整流筒を具備することを特徴とするシリコン単結晶製造装置。



2 / 3

図 2

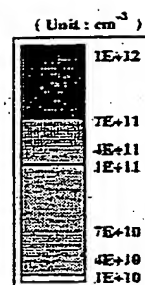
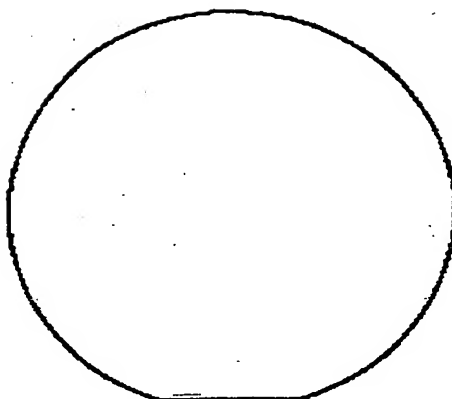
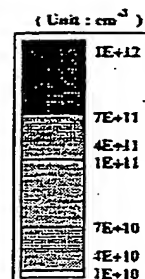
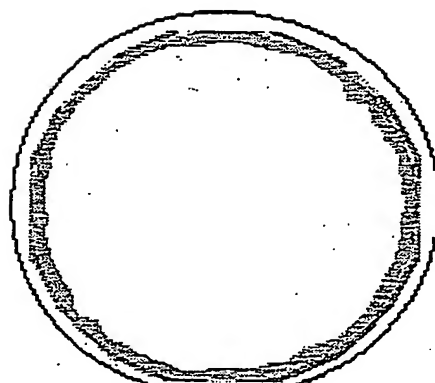
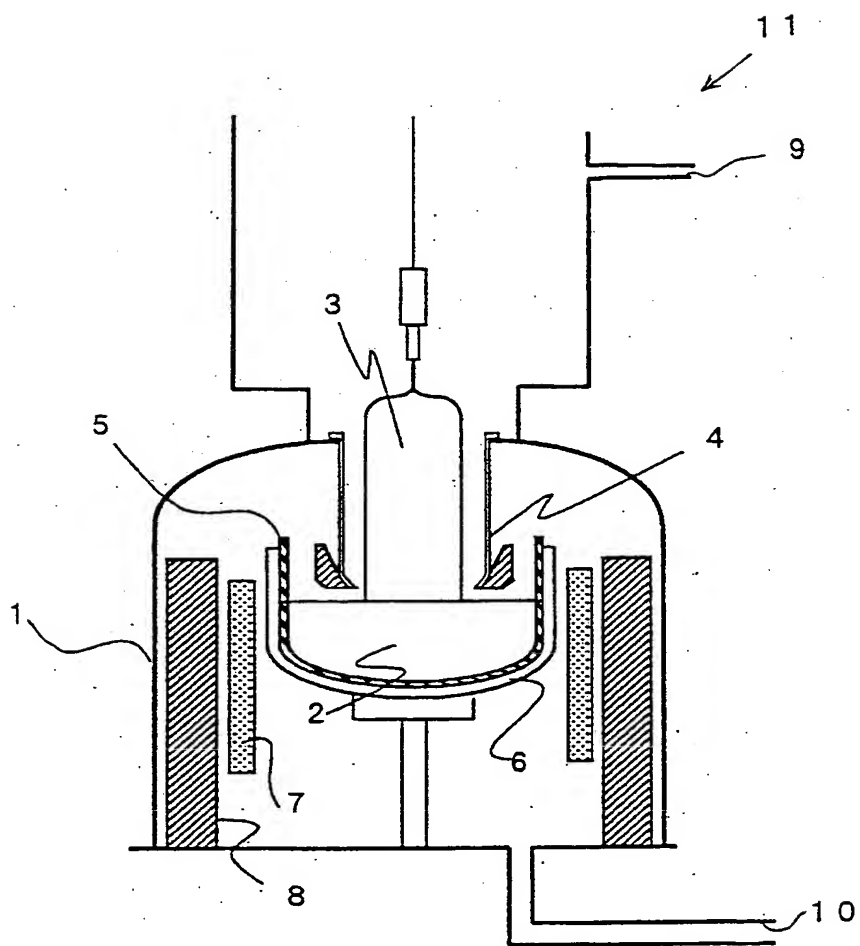


図 3



3 / 3

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C30B29/06, C30B15/00, H01L29/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C30B1/00-35/00, H01L29/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, "so or silicon, wafer ?, lifetime or life(w)time, fe, impur?"
 JICST FILE on Science and Technology

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP; 11-116392, A (Mitsubishi Materials Silicon Corp), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims 1-3; Par. Nos. [0021] - [0027] (Family: none)	1-3, 5 6-13
X	A.L.P. Rotondaro et al., "Impact of Fe and Cu, Contamination on the Minority Carrier Lifetime of Silicon Substrates", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 143, No. 9, September, 1996, pp. 3014-3019, page 3014, left column, lines 37-45; Figs. 2-4	1-3
PX	JP, 2000-327485, A (Mitsubishi Materials Silicon Corp et al.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims 1-2; Par. No. [0025] (Family: none)	1-4
Y	JP, 9-202686, A (Sumitomo Sitix Corp.), 05 August, 1997 (05.08.97), Par. Nos. [0024], [0032] - [0033] (Family: none)	6-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 23 May, 2001 (23.05.01)

Date of mailing of the international search report
 05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-257987, A (Sumitomo Sitix Corp., et al.), 09 October, 1995 (09.10.95), (Family: none)	1-13
A	JP, 3-80913, A (Shinetsu Handoutai Co. Ltd.), 04 April, 1991 (04.04.91), (Family: none)	1-13
A	JP, 6-219886, A (Mitsubishi Materials Silicon Corp., et al.), 09 August, 1994 (09.08.94), (Family: none)	1-13
A	JP, 3-97688, A (Shinetsu Handoutai Co. Ltd.), 23 April, 1991 (23.04.91) (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/06, C30B15/00, H01L29/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B1/00-35/00, H01L29/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, "si or silicon, wafer?, lifetime or life(w)time, fe, impur?"

JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 11-116392, A (三菱マテリアルシリコン株式会社), 27. 4月. 1999 (27. 04. 99) 請求項1-3, 段落【0021】 - 【0027】 (ファミリーなし)	1-3, 5 6-13
X	A. L. P. Rotondaro et al., "Impact of Fe and Cu Contamination on the Minority Carrier Lifetime of Silicon Substrates", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 143, No. 9, September 1996, p. 3014-3019 第3014頁左欄第37-45行, Fig. 2-4	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁



4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP, 2000-327485, A (三菱マテリアルシリコン株式会社 外1名), 28.11月.2000 (28.11.00) 請求項1-2, 段落【0025】(ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 9-202686, A (住友シチックス株式会社), 5.8月.1997 (05.08.97) 段落【0024】, 【0032】 - 【0033】(ファミリーなし)	6-13
A	JP, 7-257987, A (住友シチックス株式会社 外1名), 9.10月.1995 (09.10.95) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 3-80913, A (信越半導体株式会社), 4.4月.1991 (04.04.91) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 6-219886, A (三菱マテリアルシリコン株式会社 外1名), 9.8月.1994 (09.08.94) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 3-97688, A (信越半導体株式会社), 23.4月.1991 (23.04.91) (ファミリーなし)	1-13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.